

Zur Kenntnis des Lignins

(V. Mitteilung¹)

Über den Zusammenhang von Lignin und Harz

Von

A. Friedrich und A. Salzberger

Aus dem Institute für angewandte medizinische Chemie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Das bisher noch wenig erforschte Gebiet der Chemie der Harze umfaßt jene Stoffe, die in den Pflanzen als Sekrete gebildet werden, u. zw. sowohl im normalen Stoffwechsel, als auch unter pathologischen Verhältnissen. Die auf diesem Gebiete erschienenen Untersuchungen befassen sich hauptsächlich mit der Isolierung und Identifizierung gut kristallisierender Verbindungen, die in den Harzen eingeschlossen sind, weniger dagegen mit den eigentlichen Harzkörpern selbst. So ist der Begriff Harz nur in physiologischer Hinsicht ein einheitlicher Begriff für Stoffe, welcher nach ihrer Bildung und ihren physikalischen Eigenschaften einander analog sind. In chemischer Hinsicht stellen sie ein Gemisch verschiedener Stoffe von zum Teil einfacher, zum Teil komplizierterer Zusammensetzung dar, von denen die nicht kristallisierenden, amorphen Anteile noch am wenigsten bekannt sind.

Die mehr auf die Isolierung kristallisierender Verbindungen abzielende Art der bisherigen Forschung hat es mit sich gebracht, daß in chemischer Hinsicht die Herkunft des Harzes weniger berücksichtigt wurde und es bisher keine exakte Scheidung gab zwischen Harzen, die sich als Produkt des normalen Stoffwechsels in den Pflanzen vorfinden und aus denselben durch Extraktion gewonnen werden können und solchen, zu deren Bildung die Pflanze durch künstliche Verwundung angeregt wurde, somit ein Sekret eines pathologischen Prozesses vorstellen. Durch die bequemere Art der Gewinnung und vor allem durch die Verwendung des Harzes als Rohstoff für die chemische Industrie, gewannen die Wundharze an Bedeutung und wurden hauptsächlich Gegenstand chemischer Untersuchungen.

Für die Chemie des Lignins ist dagegen in erster Linie das in den Hölzern als normaler Bestandteil auftretende Harz von Interesse, welches durch Extraktion aus dem Holzmehl gewonnen wird. Die restlose Entfernung desselben aus dem Holze, ehe dieses für die Gewinnung von Lignin herangezogen wird, ist

¹ Mitteilung, IV. Z. physiol. Chem. 176, 1923, S. 127.

unbedingt erforderlich, da dasselbe sonst bei jeder Darstellungsmethode dem Lignin beigemischt bleibt. Das Harz hat zwei wesentliche Eigenschaften mit dem Lignin gemeinsam: es ist gegen die Hydrolyse durch konzentrierte Säuren zum größten Teil widerstandsfähig und in denselben Lösungsmitteln löslich wie die Ligninkörper.

Bei der Gewinnung des Harzes durch Extraktion des Holzmehles mit einem Gemisch von Benzol-Alkohol (1 : 1) zeigt sich bereits ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem und dem aus dem Baume gewonnenen Wundharz. Das Extraktionsharz ist von tiefer, schwarzbrauner Farbe, im getrockneten Zustande mehr spröde als zähflüssig. Das Wundharz dagegen ist hell, gelbbraun, von stark klebriger, zäher Konsistenz. Auch in der Art der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln machen sich deutliche Unterschiede bemerkbar.

Eine prinzipielle Verschiedenheit ergibt sich aus den analytischen Daten der beiden Harze. Wenn auch naturgemäß die chemische Zusammensetzung belanglos ist, da es sich in beiden Fällen um ein Gemisch von Stoffen handelt, so zeigt sich doch, daß alle durch Extraktion gewonnenen Harze einen Methoxylgehalt von 5—7% aufweisen, indes in Wundharzen auch bei Verwendung sehr großer Substanzeinwaagen Methoxylgruppen nicht in Spuren nachgewiesen werden konnten.

Da das Auftreten von Methoxylgruppen in Pflanzenteilen für die beginnende Verholzung der Zellmembran (Ligninbildung) charakteristisch ist, ergibt sich die Frage, ob es außer dem Lignin auch methoxylhaltige Harzkörper gibt, oder ob das im normalen Stoffwechsel gebildete Harz in irgendeinem genetischen Zusammenhang mit dem Lignin steht. Zur Klärung dieser Frage wurde eine eingehende Untersuchung von aus Fichtenholzmehl extrahiertem Harz vorgenommen.

Die Versuche, das Harz durch Behandlung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln in einzelne Fraktionen zu zerlegen, zeigten bald, daß der Methoxylgehalt nicht dem gesamten Harz, sondern einem bestimmten Anteil desselben zukommt. Es gelang, einen Anteil zu isolieren, welcher bereits einen Methoxylgehalt von 10% aufwies. Weitere Trennungsversuche führten zu einem Stoff, welcher in Alkohol löslich und aus seiner Lösung mit Wasser fällbar war. Die Fällung bestand aus hellen Flocken, die nach Filtrieren und Trocknen ein Präparat ergaben, das in seinem Aussehen dem löslichen Fichtenholzlignin vollkommen gleicht. Die Analyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von 66·8%, einen Wasserstoffgehalt von 6·82% und einen Methoxylgehalt von rund 12%. Im Verhältnis zu dem reinsten Fichtenholzligninpräparat, welches bisher dargestellt wurde, ist der Kohlenstoffgehalt um 4% höher, der Methoxylgehalt um 2·5% zu tief. Die Ausbeute an diesem Anteil beträgt rund 40—45% des ursprünglichen Harzes.

Die nach Isolierung des methoxylhaltigen Anteils verbleibenden Harzanteile weisen nur einen sehr geringen Methoxylgehalt auf. Das am weitestgehenden gereinigte Produkt ergab einen Methoxylgehalt von 1.5%, einen Kohlenstoffgehalt von 79.8%, einen Wasserstoffgehalt von 10.8% und erweist sich sowohl nach seinen analytischen Daten als auch in seinem chemischen Verhalten als vollkommen verschieden von dem methoxylreicheren Harzanteil. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Körper um ein in die Reihe der Terpene gehörigen Stoff handelt, der durch den methoxylhaltigen Anteil verunreinigt ist.

Dieses Ergebnis ließ vermuten, daß der methoxylreichere Anteil trotz der weitgehenden Trennung, durch die anderen Harzkörper noch zum geringen Teile verunreinigt sein könnte, was die Abweichung in den analytischen Daten gegenüber dem Lignin bedingen würde. Es wurden daher die beim löslichen Fichtenholzlignin angewandten Methoden der Reinigung, durch Umfällen der Stoffe aus Chloroformlösung mit Äther und Benzol, auch bei diesem Harzanteil durchgeführt. Dabei ergab sich als reinstes Präparat ein Stoff mit einem Kohlenstoffgehalt von 62.8%, einem Wasserstoffgehalt von 6.7% und einem Methoxylgehalt von 14.9%. Dieses reinste Präparat stimmt sonach in seinen analytischen Daten mit dem gereinigten Fichtenholzlignin sehr gut überein.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich darauf, festzustellen, inwieweit der methoxylhaltige Harzanteil in seinem chemischen Verhalten dem löslichen Fichtenholzlignin entspricht. Hiebei ergab sich zunächst ein Unterschied in bezug auf die Karboxylgruppe des Lignins. Während das gereinigte Fichtenholzlignin in alkoholischer oder in Pyridinlösung sich titrieren läßt, erwies sich der aus dem Harz erhaltene Stoff vollkommen neutral. Auch sämtliche Versuche, eine Veresterung desselben herbeizuführen, blieben erfolglos. Als ein prinzipieller Unterschied gegenüber den Ligninkörpern kann dies jedoch nicht bezeichnet werden, da sich unter den, bei der Reinigung des Lignins erhaltenen, leichter löslichen Ligninanteilen, ebenfalls Produkte vorfinden, die sich vollkommen neutral verhalten.

Dagegen läßt sich die Methylierung dieses Harzanteiles durchführen. Dabei wurden Methylierungsprodukte mit einem Methoxylgehalt von rund 19% erhalten. Das Fichtenholzlignin ergibt bei der Methylierung ein Präparat mit 23% Methoxyl, welches sich jedoch durch nachträgliche Behandlung mit Lauge zu einem Produkt mit 18.5% verseifen läßt. Die Erhöhung des Methoxylgehaltes durch Methylierung am phenolischen Hydroxyl ist sonach in beiden Fällen die gleiche. Auch bei der Benzoylierung ergaben sich Produkte, die in ihrer elementaren Zusammensetzung den Benzoaten des löslichen Fichtenholzlignins gleichen.

Von wesentlicher Bedeutung ist die Übereinstimmung dieses Stoffes mit dem Fichtenholzlignin in bezug auf sein Verhalten gegenüber Brom und Phenylhydrazin. Läßt man Brom in saurer Lösung nur in geringem Überschuß einwirken, so tritt Substitution ein und man erhält Bromprodukte mit beständigem Bromgehalt, wie sie bereits früher für das lösliche Lignin des Fichtenholzes beschrieben wurden². Läßt man dagegen zur alkoholischen Lösung dieses Stoffes alkoholische Bromlösung bis zum Auftreten der positiven Bromreaktion (Jodkaliumstärkepapier) zufließen, so findet Addition von Brom statt und es bilden sich Bromprodukte mit unbeständigem Bromgehalt, die nach längerem Stehen oder energischem Ausblasen mit Wasserdampf unter Abspaltung von Bromwasserstoff in beständige Produkte mit einem Bromgehalt von rund 7% übergehen. Die alkoholische Lösung der Substanz gibt mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung dieselbe Grünfärbung wie sie bei der alkoholischen Lösung des Fichtenholzlignins beobachtet wird. In dieser Hinsicht ist dieser Harzkörper dem Fichtenholzlignin vollkommen analog³.

Bei der Behandlung mit Phenylhydrazin ergibt dieser methoxylhaltige Harzanteil ein Reaktionsprodukt mit einem Stickstoffgehalt von 2.5%, ein Ergebnis, das bisher bei sämtlichen löslichen Ligninen gefunden wurde. Außer diesem wesentlichen charakteristischen Verhalten der Ligninkörper gibt das Harzprodukt auch die typischen Farbenreaktionen der Lignine mit salzsaurem Anilin und Phlorogluzin-Salzsäure.

Unter den Versuchen über den Abbau des Lignins ist bisher wenig bekannt, was für die Charakterisierung dieser Körperklasse dienen könnte. Ein weiterer Nachweis in der Analogie des chemischen Verhaltens, konnte jedoch durch die Zinkstaubdestillation erbracht werden. Dabei wurde eine wasserklare, sich bald bräunende Flüssigkeit erhalten, welche bei 140—145° siedet, einen Kohlenstoffgehalt von 82.83% und einen Wasserstoffgehalt von 8.82% aufweist. Eine analog durchgeführte Zinkstaubdestillation mit gereinigtem Lignin führte zum selben Produkt. Die Zinkstaubdestillation von Lignin wurde zuerst von Karrer und Boddington-Wiger⁴ durchgeführt, wobei ein nach der Methode von Willstätter und Zechmeister⁵ dargestelltes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Lignin verwendet wurde. Obwohl diese Ligninpräparate in bezug auf Einheitlichkeit und Reinheit die löslichen Lignine nicht erreichen, sind die von den Autoren gefundenen Ergebnisse praktisch dieselben.

² Friedrich und Diwald, Über das Lignin des Fichtenholzes, Monatsh. Chem. 46, 1925, S. 31, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 134, 1925, S. 31.

³ A. Friedrich, Lignin, III. Mitt., Z. physiol. Chem. 168, 1927, S. 50.

⁴ Helv. chim. Acta 6, 1923, S. 817.

⁵ Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 2401.

Die Übereinstimmung der analytischen Daten und des chemischen Verhaltens lassen keinen Zweifel über, daß der aus den Extraktionsharzen isolierte methoxylhaltige Anteil, der ungefähr 40% des Harzes ausmacht, in die Klasse der Ligninkörper gehört. Der sich daraus ergebende Unterschied zwischen den Harzen des normalen Stoffwechsels und den Wundharzen tritt hiedurch deutlich hervor. Wesentlich ist jedoch hier die Tatsache, daß hiemit das Vorhandensein von freiem, nicht mit der Zellulose zusammenhängenden Lignin nachgewiesen ist, wodurch die früher von Wislicenus⁶ und König⁷ gemachte und auf Grund der in der vorangehenden Mitteilung⁸ beschriebenen Versuche neuerlich aufgenommenen Annahme, daß Lignin und Zellulose im Holze nicht chemisch miteinander verbunden sind, sondern es sich nur um eine Anlagerung des Lignins handelt, eine weitere Stütze erfährt.

Als weitere Frage ergibt sich ferner, ob dieses im Harz gelöste Lignin in irgendeinem Zusammenhang mit dem Lignin des betreffenden Holzes steht, oder ob dasselbe unabhängig von diesem aus jedem Extraktionsharz in derselben Zusammensetzung isoliert werden kann. Es wurde daher versucht, aus dem durch Extraktion von Buchenholzmehl gewonnenen Harz nach der früher beschriebenen Methode den Ligninanteil zu isolieren. Dieser zeigte zum Unterschiede von dem aus Fichtenharz gewonnenen Produkt einen Methoxylgehalt von 19.42%. Der Methoxylgehalt ist sonach bei diesem Produkte um 5% höher als beim Fichtenholzlignin, entspricht dagegen dem Methoxylgehalt des höher alkylierten Ligninkörpers der Laubbölzer. Ein Zusammenhang zwischen dem im Harz gelösten und dem an der Zellulose befindlichen Lignin desselben Holzes ist sonach sehr wahrscheinlich.

Versuchsteil.

Das Ausgangsmaterial.

Feinst gesiebtes Fichtenholzmehl wurde im Soxhlet mit einem Gemisch Benzolalkohol (1 : 1) 1—2 Tage lang extrahiert, aus der braungelben Lösung wurde das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert, die stark eingeengte Lösung in einer Abdampfschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand verrieben und neuerlich getrocknet, bis die letzten Reste des Lösungsmittels entfernt waren.

Analyse des Ausgangsmaterials.

3.488 mg Substanz gaben 2.082 mg H₂O, 8.478 mg CO₂,
 6.790 mg " " 2.681 mg AgJ.
 Gef. C 66.31, H 6.68, CH₃O 5.21%.

⁶ Tharandter Forstl. Jahrb. 66, 1909, S. 313.

⁷ Chem. Ztg. 36, 1912, S. 1101.

⁸ IV. Mitt., Z. physiol. Chem. 176, 1928, S. 127.

Versuche zur Trennung der Harzanteile.

Das feingepulverte Harz wurde wiederholt mit Benzol unter Rückflußkühlung gekocht, bis der gesamte benzollösliche Anteil entfernt war. Die Benzollösung ist von dunkel rotbrauner Farbe und hinterläßt beim Eindampfen ein öliges Produkt, das beim Erkalten zu einer klaren harzigen Masse erstarrt. Die alkoholische Lösung desselben ist durch Wasser nicht fällbar, das getrocknete Präparat ergab nachstehenden Methoxylgehalt:

5·022 mg Substanz gaben 1·493 mg AgJ.

Gef. CH_3O 3·93%.

Als weitere Möglichkeit, das Produkt zu zerlegen, ergab sich die Behandlung desselben mit Petroläther.

Petroläthertrennung.

Der benzollösliche Anteil wurde mit Petroläther versetzt und unter Rückflußkühlung am Wasserbad ca. eine Stunde erhitzt, wobei sich ein Teil mit hellgelber Farbe löste. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt (bei der dritten Extraktion ging nichts mehr in Lösung). Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine gelbbraune klebrige Masse zurück, die nach Auflösung in Alkohol und Fällen mit angesäuertem Wasser feinst kolloidal mit gelblich-weißer Farbe ausfällt. Beim Erwärmen geht die weiße, amorphe Modifikation in die gelbbraune harzige über. Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Werte:

3·840 mg Substanz gaben 11·240 mg CO_2 , 3·710 mg H_2O

3·692 mg " " 10·832 mg CO_2 , 3·553 mg H_2O

4·432 mg " " 13·020 mg CO_2 , 4·202 mg H_2O

7·850 mg " " 0·917 mg AgJ

6·557 mg " " 0·695 mg AgJ

5·884 mg " " 0·645 mg AgJ.

Gef. C 79·86, H 10·8, CH_3O 1·54%

C 80·04, H 10·77, CH_3O 1·40%

C 80·14, H 10·61, CH_3O 1·45%

Der petrolätherlösliche Teil betrug 60%.

Petroläther unlöslicher Teil.

Der im Petroläther unlösliche Teil hatte durch die Behandlung mit Petroläther seine Klebrigkeit verloren und zeigte hellbraune Farbe. Er wurde in der Wärme in Alkohol gelöst, dann mit HCl-saurem Wasser wieder gefällt. Die Fällung setzte sich als einheitliche braune Harzmasse am Boden ab. Nach dem Trocknen konnten aus der Harzmasse durch Behandlung mit Äther geringfügige Verunreinigungen entfernt und nach neuerlichem Trocknen die Masse als klares, glasiges Produkt von roter Farbe erhalten werden.

Analysen:

3·460 mg Substanz gaben 9·345 mg CO_2 , 2·930 mg H_2O

3·799 mg " " 10·220 mg CO_2 , 3·174 mg H_2O

4·246 mg " " 11·440 mg CO_2 , 3·662 mg H_2O

4·810 mg " " 1·698 mg AgJ

3·568 mg " " 1·223 mg AgJ

4·365 mg " " 1·507 mg AgJ.

Gef. C 73·68, H 9·48, CH_3O 4·67%

C 73·39, H 9·35, CH_3O 4·53%

C 73·51, H 9·65, CH_3O 4·46%.

Benzolunlöslicher Anteil des Fichtenextraktionsharzes.

Der in Benzol unlösliche zähe Bestandteil wurde längere Zeit am Wasserbad erwärmt, um das Benzol möglichst zu entfernen. Das so vorbehandelte Material wurde mit Alkohol versetzt und zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht, worauf sich fast alles löste, eine Trübung, durch geringfügige Verunreinigungen hervorgerufen, wurde durch Filtrieren entfernt. Die braunrote alkoholische Lösung wurde nach dem Erkalten mit der zwölffachen Menge destillierten Wassers versetzt, zur besseren Fällung einige Tropfen *n*-Salzsäure hinzugefügt. Es fielen gelblich-braune Flocken aus, sehr ähnlich dem Lignin. Der gesamte Niederschlag wurde auf einem Hartfilter abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Im trockenen Zustande ist die Substanz gelb, amorph und schmilzt zwischen 129—134° unter Braunfärbung. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Azeton, Eisessig, Pyridin und Natronlauge, teilweise löslich in Essigsäureäthylester, Petroläther und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Wasser. Die Löslichkeit nimmt im Altern langsam ab. Versuche, daraus kristallisierte Substanzen zu erhalten, blieben erfolglos.

Analyse von Präparaten aus mehreren Isolierungsversuchen:

3·767 mg Substanz gaben	9·111 mg CO ₂ , 2·270 mg H ₂ O
3·502 mg „ „	8·500 mg CO ₂ , 2·105 mg H ₂ O
4·534 mg „ „	10·950 mg CO ₂ , 2·670 mg H ₂ O
3·868 mg „ „	9·395 mg CO ₂ , 2·188 mg H ₂ O
1·557 mg „ „	1·508 mg AgJ
3·350 mg „ „	3·266 mg AgJ
2·966 mg „ „	2·864 mg AgJ
4·124 mg „ „	4·010 mg AgJ
Gef. C 65·98, H 6·74, CH ₃ O 12·8%	
C 66·22, H 6·73, CH ₃ O 12·9%	
C 65·89, H 6·59, CH ₃ O 12·76%	
C 66·26, H 6·33, CH ₃ O 12·85%	

Weitere Trennung mittels Petroläthers.

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung des vorangehend beschriebenen benzolunlöslichen Anteiles mit Petroläther, konnte derselbe in einen harzigen Anteil und ein in Petroläther nicht mischbares Öl getrennt werden. Der harzartige Anteil konnte dann aus seiner alkoholischen Lösung mittels Wassers unter Zusatz von etwas Mineralsäure als flockiger Niederschlag gefällt werden. Das getrocknete Produkt zersetzte sich erst über 300°. In seinem Aussehen wie in seinen analytischen Daten gleicht dieses schon sehr dem Fichtenholzignin.

Analysen:

3·640 mg Substanz gaben	8·585 mg CO ₂ , 1·976 mg H ₂ O
4·720 mg „ „	11·178 mg CO ₂ , 2·635 mg H ₂ O
3·624 mg „ „	3·779 mg AgJ
3·310 mg „ „	3·421 mg AgJ.
Gef. C 64·34, H 6·07, CH ₃ O 13·78%	
C 64·62, H 6·25, CH ₃ O 13·66%	

Der ölige Anteil wurde nach Entfernung des Lösungsmittels in fester Form erhalten, konnte jedoch durch Umfällen aus Alkohol mit Wasser nur wieder als harzige Masse abgeschieden werden. Dieselbe begann bereits bei 130° allmählich zu erweichen und gab nachstehende Analyse:

3·188 mg	Substanz	gaben	7·861 mg	CO ₂ ,	1·954 mg	H ₂ O
3·816 mg	"	"	9·371 mg	CO ₂ ,	2·380 mg	H ₂ O
3·075 mg	"	"	2·739 mg	AgJ		
3·944 mg	"	"	3·419 mg	AgJ.		
Gef. C 67·27, H 6·86, CH ₃ O 11·77%						
C 67·01, H 6·98, CH ₃ O 11·46%.						

Trennung mittels Essigsäureäthylesters.

Durch die teilweise Löslichkeit des in Benzol unlöslichen Teiles in Essigsäureäthylester schien eine weitere Trennung dieses Anteiles durchführbar. Bei diesen Versuchen zeigte sich aber, daß trotz der verschiedenartigen Löslichkeit des Produktes eine durchgreifende Trennung desselben nicht möglich ist. Sowohl der in Essigsäureäthylester lösliche als auch der unlösliche Anteil waren in Alkohol gut löslich und konnten daraus durch zweimalige Umfällung mit Wasser weiter gereinigt werden. In den analytischen Daten kommt jedoch nur eine geringere Verschiedenheit zum Ausdruck.

Analyse des in Essigsäureäthylester löslichen Anteiles:

4·569 mg	Substanz	gaben	11·315 mg	CO ₂ ,	2·788 mg	H ₂ O
3·465 mg	"	"	8·477 mg	CO ₂ ,	2·118 mg	H ₂ O
4·618 mg	"	"	4·170 mg	AgJ		
4·070 mg	"	"	3·804 mg	AgJ.		
Gef. C 66·96, H 6·82, CH ₃ O 11·93%						
C 66·73, H 6·83, CH ₃ O 12·35%.						

Analyse des in Essigsäureäthylester unlöslichen Anteiles:

3·487 mg	Substanz	gaben	8·227 mg	CO ₂ ,	1·969 mg	H ₂ O
3·586 mg	"	"	8·436 mg	CO ₂ ,	2·057 mg	H ₂ O
3·270 mg	"	"	3·149 mg	AgJ		
3·826 mg	"	"	3·709 mg	AgJ.		
Gef. C 64·37, H 6·31, CH ₃ O 12·72%						
C 64·18, H 6·42, CH ₃ O 12·81%.						

Ein ganz geringer Teil des in Essigsäureäthylester unlöslichen Anteiles konnte auch in Alkohol nicht in Lösung gebracht werden. Beim Lösen desselben in Eisessig konnte neben einem harzartig unreinen Produkt die Kristallisation eines Stoffes in feinen Nadelchen beobachtet werden. Die Isolierung derselben vom harzigen Anteil war infolge der minimalen Menge nicht möglich.

Isolierung von reinstem Lignin mittels Chloroforms.

Die Verwendung von Chloroform zur Trennung von Ligninkörpern und die Fällung dieser Lösungen mittels Äthers und Benzols, welche bei den löslichen Ligninen sich als die beste aller Trennungs- und Reinigungsmethoden bewährt hatte, konnte auch bei den Harzprodukten in hervorragender Weise in Anwendung gebracht werden. Das in Benzol unlösliche Produkt des Extraktionsharzes, welches den weitaus größten Teil des methoxylhaltigen Stoffes enthält, konnte durch Chloroform in zwei wesentlich verschiedene Anteile getrennt werden. Der in Chloroform lösliche Anteil konnte durch Fällung mittels Äthers und Benzols in einen fällbaren und einen löslichen Anteil getrennt werden. Die Analysen dieser beiden Stoffe entsprechen direkt den bei der Reinigung von Lignin mittels Chloroforms erhaltenen Produktes. Auch der in Chloroform unlösliche Anteil ließ

sich nach Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther in zwei nach ihren analytischen Daten verschiedene Stoffe zerlegen, von welchen der durch Äther fällbare Anteil in seiner Zusammensetzung dem gereinigten Fichtenholzlignin gleicht. Durch die Trennung mit Chloroform war es möglich, aus den Trennungsprodukten wieder geringe Mengen von Stoffen in Benzol in Lösung zu bringen, welche vor der Trennung durch einfache Extraktion mit Benzol nicht entfernt werden konnten.

Analyse von Präparaten aus mehreren Isolierungsversuchen (Chloroform löslich, Äther fällbarer Anteil):

3·058 mg	Substanz gaben	7·079 mg	CO ₂ ,	1·782 mg	H ₂ O
4·125 mg	"	9·517 mg	CO ₂ ,	2·437 mg	H ₂ O
3·654 mg	"	8·422 mg	CO ₂ ,	2·119 mg	H ₂ O
3·945 mg	"	9·080 mg	CO ₂ ,	2·355 mg	H ₂ O
2·501 mg	"	2·872 mg	AgJ		
3·240 mg	"	3·655 mg	AgJ		
3·394 mg	"	3·852 mg	AgJ		
2·917 mg	"	3·274 mg	AgJ.		

Gef. C 63·15, H 6·52, CH₃O 15·17%

C 62·94, H 6·61, CH₃O 14·91%

C 62·88, H 6·49, CH₃O 15·00%

C 62·79, H 6·68, CH₃O 14·83%.

Analyse des chloroformunlöslichen Teiles:

3·105 mg	Substanz gaben	7·125 mg	CO ₂ ,	1·905 mg	H ₂ O
3·462 mg	"	7·916 mg	CO ₂ ,	2·088 mg	H ₂ O
4·816 mg	"	11·020 mg	CO ₂ ,	2·974 mg	H ₂ O
4·100 mg	"	9·357 mg	CO ₂ ,	2·462 mg	H ₂ O
3·182 mg	"	3·535 mg	AgJ		
3·842 mg	"	4·210 mg	AgJ		
3·566 mg	"	3·929 mg	AgJ		
4·253 mg	"	4·621 mg	AgJ.		

Gef. C 62·6, H 6·88, CH₃O 14·67%

C 62·38, H 6·75, CH₃O 14·48%

C 62·42, H 6·91, CH₃O 14·56%

C 62·26, H 6·72, CH₃O 14·36%.

Die Analyse des chloroform-ätherlöslichen Teiles ergab:

3·810 mg	Substanz gaben	9·203 mg	CO ₂ ,	2·529 mg	H ₂ O
3·562 mg	"	8·563 mg	CO ₂ ,	2·358 mg	H ₂ O
3·047 mg	"	2·618 mg	AgJ		
3·724 mg	"	3·087 mg	AgJ.		

Gef. C 65·9, H 7·42, CH₃O 11·35%.

C 65·59, H 7·41, CH₃O 10·96%.

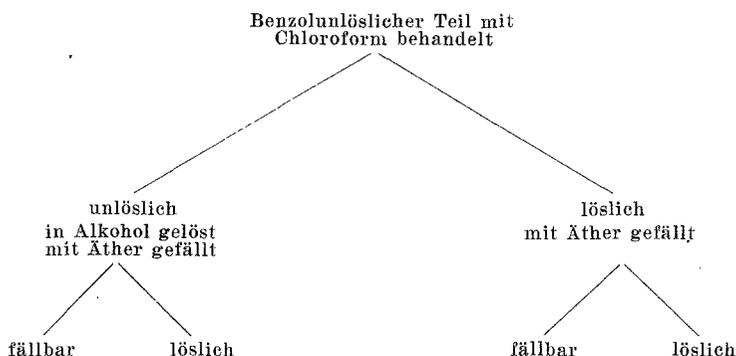
Chloroformunlöslich ätherlöslicher Teil:

3·152 mg	Substanz gaben	7·146 mg	CO ₂ ,	1·768 mg	H ₂ O
3·234 mg	"	7·319 mg	CO ₂ ,	1·78 mg	H ₂ O
3·364 mg	"	2·754 mg	AgJ		
3·186 mg	"	2·475 mg	AgJ.		

Gef. C 61·85, H 6·25, CH₃O 10·82%.

C 61·74, H 6·17, CH₃O 10·20%.

Trennungsschema.



Verseifungsversuche mit methoxylhaltigen Harzkörpern.

Zur Prüfung, ob in den Harzprodukten Äther- oder Estermethoxyl vorliegt, wurden einige isolierte Produkte mit Lauge behandelt. Eine Verseifung konnte in keinem Falle erreicht werden.

Der benzolunlösliche, mit Petroläther weiter getrennte Anteil mit Methoxylgehalt 13.7% ergab nach zweistündigem Kochen mit alkoholischer NaOH nachstehenden Methoxylgehalt:

4.167 mg Substanz gaben	4.340 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 13.76 %.
3.642 mg „ „	3.762 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 13.65 %.

Dasselbe Präparat nach weiterer viertägiger Behandlung mit Lauge:

3.847 mg Substanz gaben	3.968 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 13.63 %.
2.985 mg „ „	3.058 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 13.54 %.

Das bei der Trennung des in Benzol unlöslichen Anteiles mittels Petroläthers erhaltene Produkt mit 11.5% Methoxyl ergab bei analoger Behandlung nachfolgenden Wert:

3.317 mg Substanz gaben	2.875 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 11.45 %.
4.162 mg „ „	3.635 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 11.54 %.

Titration.

30.210 mg Substanz wurden in ein genau neutralisiertes Gemisch von je 5 cm³ Alkohol und Pyridin gelöst und die Lösung mit *n*/45 Lauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Nach einem Tropfen Lauge trat schwache, bei zwei Tropfen bereits deutliche Rotfärbung der Lösung ein.

Versuche zur Veresterung der ligninähnlichen Harzanteile.

Der bei der Trennung mit Essigsäureäthylester erhaltene unlösliche Anteil mit 12.8% Methoxyl wurde in absolutem Methylalkohol gelöst, ein Gewichtsprozent der Flüssigkeit gasförmige HCl eingeleitet und sechs Stunden gekocht. Das durch Fällen mit Wasser erhaltene Produkt wurde an der Zentrifuge gründlich gewaschen und ergab nach dem Trocknen nachstehende Analyse:

4.004 mg Substanz gaben	3.972 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 13.11 %.
3.474 mg „ „	3.560 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 13.54 %.

Der in Essigsäureäthylester lösliche Anteil mit ca. 11·5% Methoxyl ergab bei der analogen Behandlung ein Präparat mit nachstehendem Methoxylgehalt:

3·842 mg Substanz gaben	3·448 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 11·86%.
3·624 mg „ „	3·398 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 12·39%.

Methylierung.

Zur Methylierung wurde der am weitestgehenden gereinigte Harzanteil mit Methoxylgehalt 14·5% in verdünnter Natronlauge gelöst und unter allmählichem Hinzufügen von Dimethylsulfat kräftig durchgeschüttelt. Das Methylierungsprodukt schied sich allmählich aus der alkalischen Lösung ab. Nach ungefähr zweistündiger Behandlung war das gesamte Produkt aus der Lösung ausgeschieden. Das Methylierungsprodukt, in Alkohol sehr schwer löslich, wurde zwecks Reinigung in Eisessig gelöst und daraus mit Wasser gefällt.

Analysen:

4·495 mg Substanz gaben	6·458 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 18·99%.
4·544 mg „ „	6·547 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 19·04%.
4·236 mg „ „	6·187 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 19·30%.

Das Methylierungsprodukt wurde mit einem großen Überschuß *n*-alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, wobei es nach einer Stunde in Lösung ging. Nach vierstündigem Kochen wurde die gelbe Lösung mit Wasser verdünnt und durch Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure das Präparat gefällt, filtriert und mit heißem Wasser gründlich gewaschen.

Analyse:

3·724 mg Substanz gaben	5·304 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 18·86%.
4·316 mg „ „	6·205 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 19·00%.
3·884 mg „ „	5·549 mg AgJ.	Gef. CH ₃ O 18·88%.

Benzoylierung.

Die Benzoylierung wurde mit einer Lösung des Ligninproduktes in 20%iger Natronlauge nach Schotten-Baumann durchgeführt. Das Benzoat fiel dabei als gelbbraunes blättriges Produkt aus. Zur Reinigung wurde dasselbe in Pyridin gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt; das Präparat durch Hinzufügen von verdünnter Salzsäure gefällt. Die Fällung wurde zentrifugiert und an der Zentrifuge mit Wasser gewaschen.

Analyse:

3·018 mg Substanz gaben	7·629 mg CO ₂ ,	1·570 mg H ₂ O
3·500 mg „ „	8·820 mg CO ₂ ,	1·765 mg H ₂ O
2·324 mg „ „	1·644 mg AgJ.	
3·352 mg „ „	2·308 mg AgJ.	

Gef. C 68·98, H 5·82, CH₃O 9·04%.

C 68·75, H 5·64, CH₃O 9·09%.

Verhalten des ligninähnlichen Harzanteiles gegen Brom.

Bei vorsichtigem, tropfenweisem Hinzufügen von einer verdünnten Lösung von Brom in Eisessig zu der in Eisessig gelösten Substanz kann ein Verbrauch an Brom nicht beobachtet werden, fügt man jedoch weiter

Brom zu, so daß sich in der Substanzlösung überschüssiges Brom vorfindet, so wird von der Substanz unter Entwicklung von Bromwasserstoff Brom aufgenommen. Schon bei geringem Überschuß von Brom und ganz kurzer Einwirkungsdauer konnten Produkte mit einem beständigen Bromgehalt von rund 13% erhalten werden. Die Senkung des Methoxylgehaltes, welche die Stoffe dabei erfahren, stehen in keinem Verhältnis zu der Menge des aufgenommenen Broms, ein Ergebnis, welches bereits von Friedrich und Diwald beim löslichen Fichtenholzlinin beschrieben wurde.

Bei Bromeinwirkung in alkoholischer Lösung läßt sich dagegen ein momentaner Verbrauch von Brom durch die Substanzlösung feststellen. Unterbricht man die Zufuhr von Brom in dem Augenblick, in welchem in der alkoholischen Substanzlösung freies Brom nachgewiesen werden kann und fällt sogleich das Produkt mit Wasser aus, so erhält man nach Ausblasen mit Wasserdampf Bromprodukte mit einem Gehalt von 6.5% Br, wie dies beim Fichtenholzlinin gefunden wurde.

Analyse der Bromprodukte:

Einwirkung von Brom in geringem Überschuß in essigsaurer Lösung:

3.649 mg Substanz gaben 1.350 mg AgBr. Gef. Br 15.73%.

Nach dem Ausblasen mit Wasserdampf:

4.971 mg Substanz gaben 1.530 mg AgBr. Gef. Br 13.08%.

4.024 mg " " 1.235 mg AgBr. Gef. Br 13.05%.

3.467 mg " " 2.315 mg AgJ. Gef. CH₃O 8.82%.

3.313 mg " " 1.975 mg AgJ. Gef. CH₃O 7.87%.

Bromprodukte erhalten durch Titration mit alkoholischer Bromlösung nach Ausblasen mit Wasserdampf:

3.209 mg Substanz gaben 0.508 mg AgBr. Gef. Br 6.73%.

3.300 mg " " 0.502 mg AgBr. Gef. Br 6.47%.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Da die Phenylhydrazinreaktionsprodukte aus Eisessiglösung sich sehr schwer abscheiden lassen, wurde in Anbetracht der geringen Mengen der Substanzen die Reaktion in alkoholischer Lösung durchgeführt. Die Substanzlösung wurde nach Zufügen der freien Base zunächst eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann einige Stunden stehen gelassen. Das mittels Wassers gefällte Produkt wurde auf dem Filter gründlichst mit Äther ausgewaschen.

Analysen:

9.324 mg Substanz gaben bei 746 mm und 18° C 0.1862 cm³ N

8.239 mg " " " 746 mm und 19° C 0.1813 cm³ N.

Gef. N 2.29, 2.51%.

Zinkstaubdestillation.

Der ligninhaltige Harzanteil wurde mit der fünffachen Menge vollkommen getrockneten Zinkstaubes verrieben und allmählich auf dem Sandbade erhitzt. Das bei 150° in geringer Menge übergehende Destillat bestand aus fast reinem Wasser, welches einen schwachen Teergeruch aufwies. Erst bei 380° destillierte ein farbloses, wasserklares Öl über, welches jedoch rasch dunkelte. Die Temperatur wurde dann auf 400° gesteigert. Es konnte jedoch kein weiteres Destillat erhalten werden. Die Menge des erhaltenen Öles betrug nicht ganz 10% der Substanzeinwaage. Es wurde mit Äther auf-

genommen und nach Abdunsten desselben über Phosphorpenoxyd zwei Tage getrocknet.

Analyse:

3·323 *mg* Substanz gaben 10·017 *mg* CO₂, 2·620 *mg* H₂O

3·142 *mg* " " 9·509 *mg* CO₂, 2·527 *mg* H₂O.

Gef. C 82·023, H 8·82%.

C 82·56, H 9·00%.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem von P. Karrer und B. Boddinger Wiger gefundenen Resultaten überein. Zur weiteren Kontrolle wurde die Zinkstaubdestillation mit einem löslichen Lignin wiederholt, welches aus dem gleichen Holz gewonnen wurde wie das Harz.

Analyse:

3·854 *mg* Substanz gaben 11·900 *mg* CO₂, 2·834 *mg* H₂O.

Gef. C 84·24, H 8·23%.

Farbenreaktionen mit Phlorogluzin und Anilin.

Diese wurden mit alkoholischen Lösungen durchgeführt und waren sowohl im Farbton wie in der Intensität vom gereinigten Fichtenholzlignin nicht zu unterscheiden.

Auch die Farbenreaktion mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung war sehr deutlich.

Wundharze geben die Farbenreaktion nicht. Die in Benzol löslichen Anteile des Extraktionsharzes mit Methoxygehalt 1·5% äußerst schwach.

Wundharze.

Sämtliche Methoxybestimmungen mit Wundharzen selbst bis zu einer Einwaage über 30 *mg* fielen vollkommen negativ aus. Der wesentlichste Unterschied gegenüber den Extraktionsharzen besteht weiters darin, daß dieses sowohl in Benzol wie in Petroläther leicht und restlos löslich ist. Die analytischen Daten des Rohproduktes nähern sich denen des benzollöslichen Anteles der Extraktionsharze.

3·627 *mg* Substanz gaben 10·117 *mg* CO₂, 3·003 *mg* H₂O.

Gef. C 76·1, H 9·26%.

Buchenholzharz.

Das Extraktionsharz des Buchenholzes ließ sich analog wie das Fichtenextraktionsharz nach allen vorhin beschriebenen Methoden trennen. Der benzolunlösliche Anteil ergab hier bereits einen wesentlich höheren Methoxygehalt wie bei der Fichte.

3·374 *mg* Substanz gaben 3·892 *mg* AgJ.

Gef. CH₃O 15·25%.

Durch weitere Trennung mittels der Chloroformmethode wurde ein Präparat mit nachstehendem Methoxygehalt isoliert:

3·818 *mg* Substanz gaben 5·378 *mg* AgJ.

Gef. CH₃O 18·61%.

Durch neuerliches Umfällen dieses Präparates aus Alkohol mit Äther wurde nochmals eine Erhöhung des Methoxygehaltes erzielt:

3·824 *mg* Substanz gaben 5·620 *mg* AgJ.

Gef. CH₃O 19·42%.

3·775 *mg* " " 5·539 *mg* AgJ.

Gef. CH₃O 19·40%.